

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年10 月23 日 (23.10.2003)

PCT

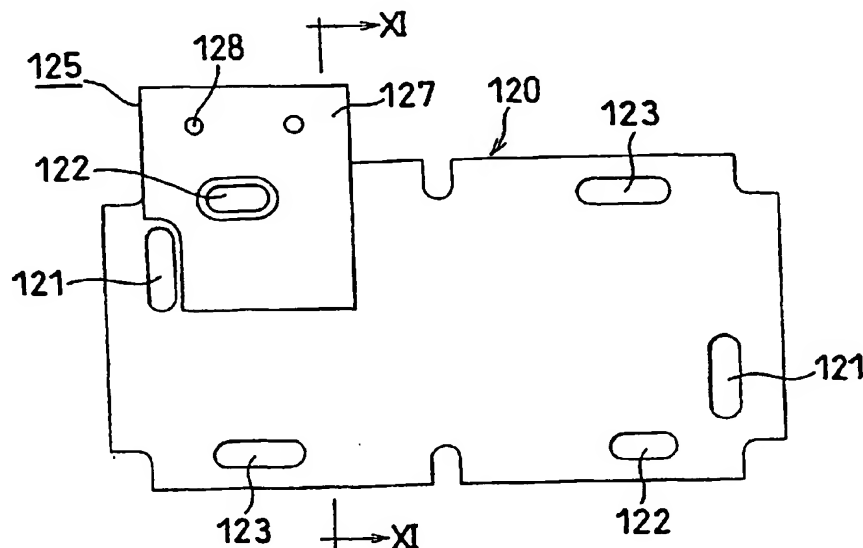
(10) 国際公開番号
WO 03/088395 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/04, 8/10, 8/24 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04723 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷 伸啓
(22) 国際出願日: 2003 年4 月14 日 (14.04.2003) (HASE,Nobuhiro) [JP/JP]; 〒562-0041 大阪府 箕面市
(25) 国際出願の言語: 日本語 桜 5-1 2-1 6 チェリーハイム B-2 0 1 Osaka
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP). 羽藤 一仁 (HATOH,Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015
(30) 優先権データ: 大阪府 大阪市 城東区新喜多 1-2-7-2 6 1 0
特願2002-114552 2002 年4 月17 日 (17.04.2002) JP Osaka (JP). 日下部 弘樹 (KUSAKABE,Hiroki) [JP/JP];
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電 〒590-0113 大阪府 堺市 晴美台 1-2 0-5 Osaka
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS- (JP). 小原 英夫 (OHARA,Hideo) [JP/JP]; 〒576-0016
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大阪府 交野市 星田 7-6 7-4 Osaka (JP). 小林 晋
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP). (KOBAYASHI,Susumu) [JP/JP]; 〒630-0134 奈良県
生駒市 あすか野北 2-1 4-1 9 Nara (JP). 柴田 礎
一 (SHIBATA,Soichi) [JP/JP]; 〒573-1149 大阪府 枚方
市 牧野北町 5 労住マキノハイツ 2-2 0 9 Osaka
(JP). 竹口 伸介 (TAKEGUUCHI,Shinsuke) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIC ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池



(57) Abstract: A polymeric electrolyte type fuel cell comprising a cell laminate, a pair of current collecting plates having the cell laminate interposed therebetween and a pair of end plates for fastening the cell laminate and the current collecting plates in pressurized condition. The cell laminate is a laminate of a plurality of unit cells each comprising a membrane of hydrogen ion conducting polymeric electrolyte, an anode and a cathode having the polymeric electrolyte membrane interposed therebetween, an anode side separator having a gas channel for feeding fuel gas to the anode and a cathode side separator having a gas channel for feeding oxidizer gas to the cathode. The current collecting plates are composed mainly of a conductive carbon material and have a terminal part for connecting current takeout cable disposed in the vicinity of fuel gas or oxidizer gas inlet side manifold.

(57) 要約: 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側セパ

[続葉有]



WO 03/088395 A1



571-0074 大阪府 門真市 宮前町 1 6-1 松和寮 2 2 6
Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

レータ、およびカソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側セパレータからなる単位セルの複数個を積層したセル積層体、前記セル積層体を挟む一対の集電板、並びに前記セル積層体および集電板を加圧状態で締結する一対の端板を具備する高分子電解質型燃料電池において、前記集電板は、導電性炭素材料を主成分として構成され、かつ電流取り出し用ケーブルを接続する端子部が、燃料ガスまたは酸化剤ガスの入口側マニホールドの近傍に設けられている。

明 細 書

高分子電解質型燃料電池

技術分野

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、コージェネレーションシステム等に使用される燃料電池、特に高分子電解質型燃料電池の集電板に関する。

背景技術

固体高分子電解質型燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜を介して電気化学的に反応させることで、電力を発生させるものである。

この燃料電池は通常、高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、アノードに燃料ガスを供給するアノード側セパレータ、およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側セパレータからなる単位セルを複数個積層したセル積層体から構成される。セル積層体の両端には、電流を取り出す集電板、および外部との電氣的絶縁を図る絶縁板を介して端板が重ねられ、両端板が締結手段により締結されて、セル積層体には適切な荷重の締結圧がかけられる。端板には、燃料ガス、酸化剤ガスおよびクーラントの供給・排出のための手段が備えられる。このようにして燃料電池スタックと呼ばれるユニットが構成される。

セル積層体に燃料ガス、酸化剤ガス、およびクーラントを供給するため、両端に位置する集電板の少なくとも一方には、ガスまたはクーラントを流すための貫通孔が設けられる。この貫通孔部分の腐食を防止するため、および、隣接するセルのセパレータとの接触抵抗を低減し、さら

に集電板自体の面内方向の導電率を向上させて、電気抵抗によるロスを抑えるため、集電板はステンレス鋼や銅などの金属材料に、金メッキを施して使用するのが通例である。金メッキを施された集電板は、金メッキの膜厚が足りない場合、微小なピットが基点となり、いずれは腐食が進行してしまう。このため、ガス、クーラントを供給・排出するための貫通孔には、直接ガスが触れないように、防食のための構造が提案されている。

しかしながら、金メッキを施した金属製の集電板を用いるには、次のような問題があった。高分子電解質型燃料電池が正常に機能するためには、高分子電解質膜の含水率を高くしなければならないため、供給ガスや排出ガスは多くの水蒸気を含んでいる。そのため、金属製集電板は、供給ガスや排出ガスが触れる部分では、腐食が発生しやすい。ガスの供給路で金属の腐食が発生すると、生成する金属イオンが混入するため電解質膜の性能が低下する。また、クーラントの供給路に金属の腐食が発生すると、クーラントの絶縁性が低下し、リーク電流によって発電電力が低下する。

このような金属の腐食によるイオンの混入を防ぐためには、金メッキの膜厚を厚くするか、防食のための構造をとらなければならない。しかし、金メッキの厚みを厚くするとコストが格段に高くなってしまう。また、防食のための構造をとると、新たに部品点数の増加や、工数の増加など、電池の構造や組立作業が煩雑になってしまう。腐食に伴うイオン流出の心配のない炭素材料で集電させる試みもある。しかし、炭素材料は、脆く、金属に比べて電気抵抗が高いため、集電板の厚みを確保する必要がある。

本発明は、改良された集電板を備える高分子電解質型燃料電池を提供するもので、この燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側セパレータ、およびカソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側セパレータからなる単位セルの複数個を積層したセル積層体、前記セル積層体を挟む一对の集電板、並びに前記セル積層体および集電板を加圧状態で締結する一对の端板を具備する。本発明による前記集電板は、導電性炭素材料を主成分として構成され、かつ電流取り出し用ケーブルを接続する端子部が、燃料ガスまたは酸化剤ガスの入口側マニホールドの近傍に設けられている。

前記端子部は、電気良導体の被覆層を有することが好ましい。

前記電気良導体の被覆層は、前記端子部から、前記入口側マニホールドに連なる、セルのガス流路入口側に対応する部分にわたる領域に有することがより好ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明による燃料電池スタックの構造の一例を示す一部を断面にした側面図である。

図2は本発明の実施の形態1における集電板の正面図である。

図3は同じ集電板の背面図である。

図4は図2のIV-IV線断面図である。

図5は集電板へのケーブルの別の接続例を示す要部の斜視図である。

図6は本発明の実施の形態2における集電板の正面図である。

図7は集電板の別の例を示す背面図である。

図8は集電板と合わせて用いる絶縁板の一例を示す正面図である。

図9は本発明の実施の形態3におけるアノード側セパレータの正面図

である。

図 1 0 は図 9 のセパレータ板に組み合わされる集電板の正面図である。

図 1 1 は図 1 0 のXI-XI線断面図である。

図 1 2 は本発明の実施の形態 3 におけるカソード側セパレータの正面図である。

図 1 3 は図 1 2 のセパレータ板に組み合わされる集電板の正面図である。

図 1 4 は図 1 3 のXIV-XIV線断面図である。

図 1 5 は別のアノード側セパレータを示す正面図である。

図 1 6 は図 1 5 のセパレータに組み合わされる集電板の正面図である。

図 1 7 は別のカソード側セパレータを示す正面図である。

図 1 8 は図 1 7 のセパレータに組み合わされる集電板の正面図である。

図 1 9 は別の集電板の例を示す縦断面図である。

図 2 0 は本発明の実施の形態 4 におけるアノード側集電板の正面図である。

図 2 1 は本発明の実施の形態 4 におけるカソード側集電板の正面図である。

図 2 2 は本発明の実施の形態 5 におけるアノード側集電板の正面図である。

図 2 3 は図 2 2 のアノード側集電板の背面図である。

図 2 4 は本発明の実施の形態 6 におけるアノード側集電板の正面図である。

図 2 5 は図 2 4 のXXV-XXV線断面図である。

図 2 6 は芯材金属板の表面に電気良導体層を形成した例を示す要部の拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、腐食のおそれのない炭素材料を主とする板材または成形板を集電体に用いるべく検討した。その結果、集電板の電流取り出し端子部を、反応ガス、特に燃料ガスの入口側マニホールドの近傍に設けることにより、高分子電解質型燃料電池に特有の効果が得られることを見いだした。すなわち、電極は、これに供給される反応ガスの入口側において、反応により生成する水により加湿される。さらに、水分を含んだ状態において水素イオン伝導性を発現する高分子電解質膜を効率的に加湿することができる。

電極の耐久性を向上させるには、電極を高加湿にして運転することが有効であると提唱されている。電極を高加湿にするには、高加湿にした反応ガスを電池に供給する取り組みがなされている。しかし、燃料ガスの加湿量を上げると、エネルギー効率が下がってしまう。本発明によれば、集電板の反応ガスの入口側マニホールドの近傍に端子部が設けられており、当該入口側マニホールドに近接した電極反応部における電流密度が上がり、これによって反応により生成する水量が増し、電極を高加湿に保つことができる。

導電性の黒鉛板や、導電性炭素材料とバインダーとのコンポジット材料からなる成形板よりなる集電板は、後述のように面方向の電気比抵抗が小さくなるよう電氣的に異方性化されていても、金属製集電板に比べれば電気比抵抗が大きい。従って、集電板の面内において、端子部に近い方は遠い方に比べて端子部との間の電気抵抗は小さい。このため、端子部に近いところと遠いところとでは、電流密度に差が生じ、電流密度の高い前者では電極反応量が増す。電極における反応ガスの入口側での電流密度をより上げるには、集電板の端子部から、電極の反応ガス入口側に相当する部分にまたがって、電気良導体の被覆層を設けるのが好ま

しい。

このようにして、アノードの燃料ガス入口側における電流密度を上げると、これに対応するカソード部分での反応による生成水が増し、これが逆拡散によってアノード側に移動する。このようにして電極部での生成水による加湿が期待できない反応ガス入口部、特に燃料ガス入口部付近を高加湿にすることにより、電極の耐久性を向上することができる。また、電池に供給する燃料ガスの加湿量を減らし、エネルギー効率を向上することができる。

本発明の他の好ましい実施の形態においては、集電板の電流取り出し端子部分が、電気良導体である金属の膜または板からなる被覆層を有する。これによって、金属よりも導電性の劣る炭素を用いることに起因する、端子部での電気抵抗によるロスが低減でき、しかも端子部の強度を向上することができる。さらに好ましい実施の形態においては、その被覆層を構成する金属板をセパレータと重なるよう延長されている、すなわちセルスタックの締結圧がかかるようにされていることによって、より補強効果などを向上することができる。

本発明者らは、また、面方向の電気比抵抗が厚み方向、すなわちスタックの積層方向の電気比抵抗より小さい集電板を使用すべく検討を行った。その結果、黒鉛化度の高い炭素材料とバインダーとのコンポジット材料を圧縮成形することにより、面方向の電気比抵抗の小さい、電氣的に異方性化された集電板を得ることに成功した。この集電板は、薄型で、金属イオンに起因する性能劣化を防止することができる。

本発明のさらに他の好ましい実施の形態においては、集電板がこれに接するセパレータと一体化されている。これにより、部品点数の削減の他、接触抵抗に起因する電気抵抗によるロスを低減することができる。

本発明の他の好ましい実施の形態においては、集電板の端子部に、電

力を取り出すケーブルを接続する金属板が2点以上で締結されている。これにより、集電板の端子部の割れを防止できる。

本発明に用いる導電性炭素を主成分とする集電板は、市販のグラッシーカーボン板や膨張黒鉛板などの導電性炭素板に、切削加工やブラスト加工等によって所定の形状に加工したものが適する。前記の導電性炭素板は、面方向の電気比抵抗が $1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度以下のものが好ましく用いられる。さらに好ましい集電板は、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、もしくはエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、またはそれらの混合物に、黒鉛粉末を加えた成形材料を、圧縮成形、射出成形等によって所定の形状に加工したものである。これらの成形材料を板状に加工した後、切削加工やブラスト加工によって所定の形状に加工したものを用いることもできる。これらの成形板は、面方向の電気比抵抗が $5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度以下のものが好ましく用いられる。

燃料電池のセパレータが成形によって作られる場合、集電板をそれと同じ成形材料で作製することは、材料コストの上昇を抑える意味で望ましい。集電板の厚みについては、端子部とそれ以外の部分とで厚みを変えてもよい。厚みを変える場合には、端子部の根元の部分で応力集中による素材の破壊が発生しないよう、曲面によって段差を緩和する構造にすることが望ましい。また、集電板の厚みは、破壊しない程度の値、少なくとも $3 \sim 6\text{ mm}$ 程度とすることが必要である。

以下、本発明を実施の形態によりさらに詳しく説明する。

実施の形態 1

図1は本実施の形態における高分子電解質型燃料電池スタックの一例を示す。

1 で表す電解質膜電極接合体 (MEA) は、高分子電解質膜およびこれを挟むアノードおよびカソードからなる。高分子電解質膜は、電極より一回り大きなサイズを有する。高分子電解質膜の周縁部はガスケットにより挟まれている。そのようなMEAの構造はよく知られたものである。このMEA 1 はセパレータと交互に積層されている。セパレータは、片面に酸化剤ガスの流路を有し、他方の面に燃料ガスの流路を有するカソード側セパレータとアノード側セパレータを兼ねる単一のセパレータ 2 と、カソード側セパレータとアノード側セパレータとの両者間にクーラントの流路を設けた複合セパレータ 2 A との 2 種類が用いられている。

前記のセルの積層体の上端には、カソード側の集電板 3 a および絶縁板 4 a を介して端板 5 a が、また積層体の下端にはアノード側の集電板 3 b および絶縁板 4 b を介して端板 5 b がそれぞれ重ね合わされている。端板 5 a および 5 b は、ボルト 6 およびナット 8 により締結されて、セルの積層体には所定の荷重が印加される。7 はばねを表す。端板 5 a には、反応ガスおよびクーラントの出入口が設けられている。図では、酸化剤ガスの出口 1 1、燃料ガスの入口 1 2 およびクーラントの出口 1 3 が示されている。こうして高分子電解質型燃料電池スタック 1 0 が組み立てられる。

集電板 3 a および 3 b は、それらの端子部 1 5 a および 1 5 b がセル積層体の側面に突出しており、それらの端子部に、電力取り出しケーブル 1 6 a および 1 6 b が金具 1 5 a および 1 5 b によりそれぞれ接続されている。図 1 では、集電板 3 a および 3 b は、それぞれカソード側セパレータおよびアノード側セパレータを兼ねるものとして示されているが、後に詳しく説明するように、集電板はそれらに限られるものではない。

図 2 ～ 4 はカソード側セパレータを兼ねる集電板を示す。図 2 はその

集電板のカソード側の正面図、図 3 はその背面図、図 4 は図 2 の IV-IV 線断面図である。図 3 では電力取り出し用ケーブル、およびそれを接続するための金属板などは省いている。

この集電板 30 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 31、燃料ガス用マニホールド孔 32 およびクーラント用マニホールド孔 33 を有する。集電板 30 は、カソードと対向する面に、一对のマニホールド孔 31 を連絡する酸化剤ガスの流路 34 を有する。集電板 30 は、絶縁板と対向する面には、各マニホールド孔 31、32 および 33 を囲む O リングをはめる溝 37、38 および 39 を有する。これらの溝に詰め込まれた O リングが、集電板と絶縁板との間で圧縮されて、各マニホールド孔からガスおよびクーラントが漏れるのを防止する。

集電板 30 は、さらに 2 つの穴 36 を持つ端子部 35 を有し、その端子部にはこれを挟む 2 枚の金属板 45 がビス 46 とナット 47 により取り付けられている。48 はばねワッシャ、49 は平ワッシャである。金属板 45 には、電力取り出し用ケーブル 40 の芯線 41 がはんだ 42 により接続されている。図 2 において、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 31 および燃料ガス用マニホールド孔 32 のうち、端子部 35 に近い方のマニホールド孔が入口側である。

集電板 30 の端子部 35 と電力取り出しケーブル接続用の金属板 45 との間の接続箇所は、特に限定されるものではないが、図 2 および図 3 に示すように、2 点またはそれ以上で接続するのが好ましい。それは、接触面圧の均一化により抵抗分によるロスが緩和されるとともに、締結によって発生する応力が平準化されやすいためである。また、ここに示したように、端子部の両面に金属板を接続する他、片面だけに金属板を接合することもできる。しかし、両面に金属板を接続する方が、接触面を増やし接触抵抗を低減する効果がある。さらに、端子部に発生する応

力が均一化され、締め付け力の過多による破壊を防ぐ効果も得られる。

図5は、集電板30の端子部35に、電力取り出しケーブル40を接続する他の例を示す。ケーブル40をはんだ付けしたU字状の接続金具43に、集電板30の端子部35を嵌合し、穴36を貫通するビス44により両者を固定している。

ここでは、燃料電池スタックの締結にボルト、ばね、ナットからなる締結手段を用いたが、他の締結手段に変更してもよい。集電板の端子部に電力取り出しケーブルを接続するために、端子部に穴を開け、ビスとナットで金属板を接続したが、他の接続法をとることもできる。例えば、端子部35にねじ穴を形成し、電力ケーブルを接続した圧着端子を前記穴にねじ止めによって接続してもよい。電氣的接続を安定して保持できる別の接続方法を採用してもよい。

また、電力取り出しケーブルとケーブルを接続する金属板とは、はんだで接続したが、かしめによって圧着する等、電氣的に良好な接続を保持できる方法であれば、どのような方法でもよい。ケーブルを接続する金属板の材質は、接触抵抗が低い金属材料を用いればよい。例えば、電気抵抗が低く、加工性の良好なりん青銅、銅などの金属を用いることができる。

実施の形態2

集電板の端子部における抵抗ロスを低減させる方法について説明する。

図6は本実施の形態における集電板のカソード側の正面図である。集電板30Aは、その端子部35の両面に、厚み1 μ m程度の金属膜50を形成している。この他の構成は、図2に示した集電板30と同様である。この金属膜50により、集電板の端子部35と電力取り出しケーブルを接続する金属板などとの間の接触抵抗を低減することができる。

図7は集電板のさらに他の例を示す。集電板30Bは、絶縁板と対向する面の実質全面に、厚み数 μm ~数十 μm 程度の金属膜51を形成している。この金属膜により、集電板の面内方向の導電性を向上でき、抵抗ロスがさらに低減できる。この場合、金属イオンの溶出による性能低下を防ぐため、酸化剤ガス、燃料ガスおよびクーラントと接触する箇所には金属膜を形成しないことが望ましい。この例では、各マニホールド孔を囲むリングを装着するための溝37、38および39から若干外側に離れた位置までは金属膜を形成していない。金属膜を形成する金属としては、銅やアルミの他、導電性が付与できる素材を用いればよい。膜の形成法としては、例えば蒸着や溶射が利用できるが、所定の厚膜を短時間で形成できる点で溶射が好ましい。その他の構造は、実施の形態1と同様である。

図8は図2または図6の集電板の背面に設置される絶縁板を表す。この絶縁板60は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔61、燃料ガス用マニホールド孔62およびクーラント用マニホールド孔63を有する。

実施の形態3

本実施の形態では、セパレータとは別個の独立した集電板について説明する。

図9はアノード側セパレータの正面図、図10はそのアノード側セパレータに接する集電板の正面図である。図12はカソード側セパレータの正面図、図13はそのカソード側セパレータに接する集電板の正面図である。

アノード側セパレータ110は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔111、燃料ガス用マニホールド孔112およびクーラント用マニホールド孔113を有し、アノードと対向する面に、一对のマニホールド

孔 1 1 2 を連絡する燃料ガスの流路 1 1 6 を有する。このセパレータ 1 1 0 の背面に配置される集電板 1 2 0 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 1 2 1、燃料ガス用マニホールド孔 1 2 2 およびクーラント用マニホールド孔 1 2 3 を有する。集電板 1 2 0 は、端子部 1 2 5 を、セパレータ 1 1 0 の燃料ガスのマニホールド孔のうち入口側マニホールド孔（ガスの流れ方向を示す矢印から明らかなように、図では左上の方のマニホールド孔）近傍に、外側へ突出するように設けている。この端子部 1 2 5、およびこれに連なる部分、すなわちセパレータ 1 2 0 の前記入口側マニホールド孔およびこれに連なるガス流路の入口側に対応する領域 1 2 6 には、電気良導体の被覆層 1 2 7 が設けられている。前記の領域 1 2 6 は、厚みが他の部分より薄くしてあり、ここの両面に被覆層 1 2 7 を設けることにより他の部分と同じ厚みとなるようにしている。端子部 1 2 5 には、電流取り出し用ケーブルに接続するための金属板を取りつける孔 1 2 8 を有する。

カソード側セパレータ 1 3 0 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 1 3 1、燃料ガス用マニホールド孔 1 3 2 およびクーラント用マニホールド孔 1 3 3 を有し、カソードと対向する面に、一对のマニホールド孔 1 3 1 を連絡する酸化剤ガスの流路 1 3 4 を有する。このセパレータ 1 3 0 の背面に配置される集電板 1 4 0 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 1 4 1、燃料ガス用マニホールド孔 1 4 2 およびクーラント用マニホールド孔 1 4 3 を有する。集電板 1 4 0 は、端子部 1 4 5 を、セパレータ 1 3 0 の酸化剤ガスのマニホールド孔 1 3 1 のうち入口側マニホールド孔（図では右上の方のマニホールド孔）近傍に、外側へ突出するように設けている。この端子部 1 4 5、およびこれに連なる部分、すなわちセパレータ 1 3 0 の前記入口側マニホールド孔およびこれに連なるガス流路の入口側に対応する領域 1 4 6 には、電気良導体の被覆層

147が設けられている。前記の領域146は、厚みが他の部分より薄くしてあり、この両面に被覆層147を設けることにより他の部分と同じ厚みとなるようにしている。端子部145には、電流取り出し用ケーブルに接続するための金属板を取りつける孔148を有する。

図9および図10から明らかなように、集電板120の端子部125の被覆層127は、セパレータ板110におけるガス流路116の入口側に対応する部分まで伸びている。金属膜または金属板からなる被覆層127は、炭素材料を主とする他の部分より電気抵抗が小さいから、発電時に端子部125から電流が取り出される際、電流密度は前記の部分で高くなる。これによって、セルの電極反応は、ガス流路116の入口側において優先的に進行する。同様に、カソード側においても、ガス流路134の入口側において優先的に進行する。このようにして各セルでは、ガスの入口側マニホールド孔に近い方で反応により生成する水の量が多くなり、その下流へ供給される反応ガスを加湿することとなる。

図10および図13に示されるように、アノード側集電板の端子部125とカソード側集電板の端子部145が互いに向き合うように、すなわち燃料ガスの入口側マニホールド孔および酸化剤ガスの入口側マニホールド孔を近接して設けるのが好ましい。

上記のセパレータと集電板の組み合わせの変形例を図15～18に示す。

図15に示すアノード側セパレータ110Aは、酸化剤用マニホールド孔111Aの位置を変えた他は図9のセパレータ110と同様である。このセパレータ110Aの背面に配置される集電板120Aは、酸化剤用マニホールド孔121Aの位置が異なることおよび被覆層127Aの形状が若干異なる他は図10の集電板120と同様である。

また、図17に示すカソード側セパレータ130Aは、酸化剤用マニ

ホールド孔 1 3 1 A の位置を変えた他は図 1 2 のセパレータ 1 3 0 と同様である。このセパレータ 1 3 0 A の背面に配置される集電板 1 4 0 A は、酸化剤用マニホールド孔 1 4 1 A の位置が異なることおよび被覆層 1 4 7 A の形状が若干異なる他は図 1 3 の集電板 1 4 0 と同様である。

ここに示した被覆層 1 2 7、1 2 7 A、1 4 7 および 1 4 7 A は、実施の形態 2 で説明した金属膜により形成することができる。しかし、より好ましい実施の形態においては、被覆層は金属板により形成される。

前記の被覆層が金属板で形成され、図 9 に示されるように、その一部が集電板に積層されるセパレータの投影面積の内側に入り込むようにされるのが好ましい。そのように構成されると、金属板には、スタックの締結荷重がセパレータと集電板との間で荷重される。そうすると金属板はスタックの締結荷重に応じて強固に固定される。金属板は、集電板の端子部をも被覆しているから、端子部に接続されたケーブルにより端子部の根本部にかかる応力を有効に緩和する働きをする。

前記の金属板は、集電板に導電性接着剤やシリコーン接着剤等の弾力性を有する接着剤で固着させるのが好ましい。シリコーン接着剤等の絶縁性接着剤は、集電板と金属板との間の特定領域に介在させ、集電板の特定部分の電流密度を制限するのに便利である。

図 1 9 は集電板 1 2 0 の部分 1 2 6 に導電性接着剤 1 2 9 により金属板 1 2 7 を接着した例を示している。このように金属板が接着剤により集電板に固着されると、集電板と金属板の段差がなくなり、端子部の応力緩和にはより有効である。金属板と集電板とを導電性接着剤により接着した場合は、接着剤を用いないものに比較して、集電板の端子部で 3 0 A の電流を取り出すとき、スタック両端の集電板間で約 5 m V 電圧が高いことが確認された。

実施の形態 4

本実施の形態における集電板を図 20 及び図 21 に示す。

図 20 はアノード側の集電板の正面図である。この集電板 120B は、端子部 125B およびこれに連なる部分に被覆層 127 を有しない他は図 10 の集電板と同様の構造を有し、図 9 に示すアノード側セパレータ 110 の背面に配置される。

図 21 はカソード側の集電板の正面図である。この集電板 140B は、端子部 145B およびこれに連なる部分に被覆層 147 を有しない他は図 13 の集電板と同様の構造を有し、図 12 に示すカソード側セパレータ 130 の背面に配置される。

ここに示した集電板は、いずれも炭素材料とバインダーのコンポジット材料の成形体から構成されている。そのため、発電時には、端子部に近いところ、すなわちガスの入口側マニホールド孔の近傍で電流密度が高くなり、実施の形態 4 と同様に、ガスを加湿する効果が発揮される。

実施の形態 5

本実施の形態では、セパレータを兼ねる集電板の例を説明する。

図 22 はアノード側セパレータを兼ねる集電板の正面図、図 23 はその背面図である。この集電板 150 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 151、燃料ガス用マニホールド孔 152 およびクーラント用マニホールド孔 153 を有し、アノードと対向する面に、一对のマニホールド孔 152 を連絡する燃料ガスの流路 156 を有する。集電板 150 は、アノード側マニホールド孔 152 のうち入口側のマニホールド孔（図 22 において左上の方のマニホールド孔）の近傍に端子部 155 を有し、その背面にはマニホールド孔 151 の近傍まで伸びた被覆層 157 を有する。この被覆層の構成は、集電板の背面にのみ形成されて

いる他は、実施の形態 3 で説明した集電板 120 などと同様である。ここでは、アノード側の集電板について説明したが、同様に、カソード側セパレータを兼ねた集電板を構成することができることは当業者には容易に理解されるであろう。

実施の形態 6

本実施の形態では、芯材となる金属板を埋め込んだ集電板について説明する。

図 24 は本実施の形態の集電板の正面図、図 25 は図 24 の XXV-XXV 線断面図である。集電板 160 は導電性炭素材料とバインダーからなる成形材料により芯材金属板を包囲するように成形したものである。集電板 160 は、各一对の酸化剤ガス用マニホールド孔 161、燃料ガス用マニホールド孔 162 およびクーラント用マニホールド孔 163 を有し、側面に突出させて端子部 165 を有する。この集電板に埋め込まれた金属板 167 は、外部へ露出する部分がないように、外形は集電板のそれより小さいサイズであり、かつ各マニホールド孔に対応する部分ではマニホールド孔より径の大きい孔を有する。

図 26 は、芯材金属板の表面に電気良導体層 169 を形成した例を示す。この層により、成形材料からなる層と芯材金属板との接触抵抗を低減し、集電板の電気特性を向上することができる。そのような層を形成するには、芯材金属板の表面の酸化物をあらかじめ除去し、その上に貴金属、導電性無機酸化物、導電性無機窒化物、または導電性無機炭化物の層を形成して電気良導体層とすることができる。

黒鉛 80 wt % およびフェノール樹脂 20 wt % の混合物からなる成形用導電性材料を用い、芯材金属板を包み込むようにして集電板を成形した実施例を以下に説明する。

まず、金型に成形用コンパウンドを50 g 均一に充填し、型締め圧100 kgf/cm²にて予備圧縮を行った。この時金型温度は70℃であった。次に、金型を開き、金属板を挿入し、その上から成形用コンパウンドを50 g 充填し、金型を型締め圧500 kgf/cm²で締め、温度を160℃まで上昇させた。こうして作製した集電板は、導電性成形材料のみで作製した集電板（厚み7 mm）に比較し、強度的に強く、かつ電気抵抗も低いため、集電板厚みを4 mmと薄くすることが可能となった。芯材には、厚み2 mmの黄銅板を用いた。集電板には、図24に示すように、酸化剤ガス、燃料ガスおよびクーラント用の各一對のマニホールド孔を設けた。マニホールド孔の内面は導電性成形材料で覆われており、芯材金属板と各マニホールド孔を流れる流体が接しないような構造とした。この集電板を用いたスタックを作製し、クーラントに純水を用いて発電テストを100時間行った。積層セル数は50セルであった。比較例として黄銅のみの集電板を用いた50セルのスタックも同様にテストした。その結果、比較例の黄銅製集電板に設けられたクーラント用マニホールド孔の内面には腐食が確認されたが、本実施例の集電板のマニホールド孔の内面には腐食は確認されなかった。クーラントに用いた純水をテスト終了後に分析した。その結果、黄銅製集電板を用いたスタックの冷却水からは100 ppmの銅イオンと80 ppmの亜鉛イオンが検出された。一方、本実施例のスタックのクーラントからは金属イオンは検出されなかった。導電性成形材料で金属芯材を覆うことにより、強度および電気導電性を確保し、低コストと不純物の溶出削減を行わせることが可能となる。

以下に、芯材の金属板の表面に、電気良導体層を形成する例を具体的に説明する。

(1) 厚さ1 mmの黄銅板の表面に、RF-プラズママグネトロンを用

いたスパッタ法により、白金または金の層を120 Åの厚さに形成した。ターゲットには、白金(99%)または金(99%)を用い、基板温度は500℃とした。スパッタ雰囲気は、 4×10^{-2} TorrのAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は400 W、成膜速度は1.5 μm/時間となるようにした。

(2) 厚さ1 mmのTi板の表面に、RF-プレナマグネトロンを用いたスパッタ法により、TiN層を1 μmの厚さに形成した。ターゲットには、TiN(99%)を用い、基板温度は500℃とした。スパッタ雰囲気は 4×10^{-2} TorrのAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は400 W、成膜速度が1.5 μm/時間となるようにした。得られたスパッタ層は、X線回折による構造解析により、TiNと同定された。この方法で得られたTiN層の比抵抗は、 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

(3) 厚さ1 mmのAl板の表面に、RF-ダイオードを用いたスパッタ法により、Ti-Al-N層を1.2 μmの厚さに形成した。ターゲットには、Ti-Al-N(99%)を用い、基板温度は300℃とした。スパッタ雰囲気は 4×10^{-2} TorrのAr(99.999%)、スパッタ電力は300 W、成膜速度は1.0 μm/時間となるようにした。この方法で得られたTi-Al-N層の比抵抗は、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であった。

(4) 金属基板上にn型ドーピングしたSiC層の形成方法を示す。成膜方法は、14.56 MHzの高周波グロー放電分解法を用い、被分解ガスは、水素で希釈したシラン、メタン(CH_4)、ジボラン(PH_3)を、 $\text{P}/(\text{Si} + \text{C}) = 10$ 原子%となる比率で混合し、全体を10 Torrとし、基板温度300℃で行った。このとき、成膜時間を制御することで、n型ドーピングしたSiC層の膜厚を1000 Åとした。成膜後、SiC層

の上に、金電極を蒸着し、SiC層の比抵抗を測定したところ、 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

(5) 厚さ1mmのステンレス鋼SUS316板の表面に、真空加熱蒸着法によりPb層を $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。このときの蒸着条件は、 $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$ のAr (99.9999%) 雰囲気、基板温度は 200°C とした。次に、このPb蒸着ステンレス鋼板のPb蒸着面に、PbO層をスパッタ法により形成した。形成条件は、酸素分圧が $2 \times 10^{-4} \text{Torr}$ のAr (99.9999%) 雰囲気、基板温度を 200°C 、成膜速度 $3 \mu\text{m}/\text{時間}$ となるようにスパッタ電力を制御した。得られたスパッタ層は、X線回折による構造解析によりPbOと同定された。この方法で得られたPbO層の比抵抗は、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また、酸化スズを用いた例では、板厚1mmのステンレス鋼SUS316表面にInをドーブした酸化スズの層を真空電子ビーム蒸着法により $0.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。蒸着時の真空度は $5 \times 10^{-6} \text{Torr}$ のArガス雰囲気、基板温度は 300°C とした。

以上のようにして表面処理した芯材金属板を埋め込んだ炭素成形材料からなる集電板は、未処理の金属板を用いた集電板に比べて電気特性は向上し、電圧ロスが少なくなることが確認された。

実施の形態7

本実施の形態では、集電板とスタック締結用端板とを一体に成形した例を説明する。この集電板は、電気抵抗を極めて低く保つためにスタック積層方向に板厚を大きくした。集電板は黒鉛板で作製し、その板厚は 70mm であった。この黒鉛板の電気比抵抗は、面方向が $1 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 、厚み方向が $100 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。板厚が 70mm もあるので、集電板を含めたセル積層体をボルト、ナット、ばね等の締結部材によって

所定の荷重で締結した。事前に感圧紙で電極への締結面圧を確認したところ、 10 kgf/cm^2 の面圧が電極にかかっており、集電板にクラック、顕著なひずみ等は確認されなかった。その際、ボルトの周囲には厚み 0.5 mm のポリテトラフルオロエチレン製テープを巻き、ばねが集電板と接する部位には、ポリフェニレンサルファイド製の厚さ 5 mm のスペーサを介して締結した。こうして高分子電解質型燃料電池スタックを完成させた。

集電板は、その端部に端子部を備え、そこに電力取り出しケーブルを接続した。端子部の詳細な構造は実施の形態1と同様である。

締結用ボルトの一部を用いてスタックを評価台に固定し、酸化剤ガス、燃料ガスおよびクーラントを供給して発電させたところ、電流密度 0.3 A/cm^2 まで電流をとることに問題のないことが確認された。

ここでは、端板を一体にした集電板の例を説明したが、この集電板には、アノードまたはカソードに対向する面にガス流路を設けて、セパレータを兼ねるようにすることもできる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、導電性炭素材料を主とするため、低コストで、軽量であり、マニホールド孔における金属の腐食を危惧することのない集電板を提供する。特に、端子部を反応ガスの入口側マニホールド孔の近傍に設けることにより、電極は、これに供給される反応ガスの入口側において、反応により生成する水により加湿される。その結果、電極の耐久性を向上することができる。また、集電板の一方の面にガス流路を形成することにより、端部に位置するセパレータと一体化できるから、部品点数の削減や抵抗成分による発電ロスの低減を図ることができる。これらによって高分子電解質型燃料電池のコスト低減や体積および重量効率

を向上することができる。

請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側セパレータ、およびカソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側セパレータからなる単位セルの複数個を積層したセル積層体、前記セル積層体を挟む一对の集電板、並びに前記セル積層体および集電板を加圧状態で締結する一对の端板を具備し、前記集電板は、導電性炭素材料を主成分として構成され、かつ電流取り出し用ケーブルを接続する端子部が、燃料ガスまたは酸化剤ガスの入口側マニホールドの近傍に有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。
2. 前記端子部が電気良導体の被覆層を有する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 前記端子部から、前記入口側マニホールドに連なる、セルのガス流路入口側に対応する部分にわたる領域に、電気良導体の被覆層を有する請求の範囲第2項記載の高分子電解質型燃料電池。
4. 前記被覆層が金属板からなる請求の範囲第3項記載の高分子電解質型燃料電池。
5. 前記金属板が導電性接着剤により集電板に接着されている請求の範囲第4項記載の高分子電解質型燃料電池。
6. 前記集電板は、その面方向の電気比抵抗が厚み方向の電気比抵抗より小さい請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
7. 前記集電板の面方向の電気比抵抗と厚み方向の電気比抵抗値との比が0.01～0.1である請求の範囲第6項記載の高分子電解質型燃料電池。
8. 前記集電板が導電性炭素材料とバインダーとのコンポジットからな

る成形体を含む請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型燃料電池。

9. 前記成形体は、芯材の金属板を内包し、かつ前記金属板は前記成形体のマニホールド孔を含めて前記成形体より露出する部分を有しない請求の範囲第 8 項記載の高分子電解質型燃料電池。

10. 前記金属板が、貴金属、導電性無機酸化物、導電性無機窒化物、または導電性無機炭化物からなる導電層により被覆されている請求の範囲第 9 項記載の高分子電解質型燃料電池。

11. 前記集電板の少なくとも一方は、アノードまたはカソードと対向する面にガス流路を有し、アノード側セパレータまたはカソード側セパレータとして機能する請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型燃料電池。

12. 前記集電板が、端板と一体に形成されている請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型燃料電池。

FIG. 1

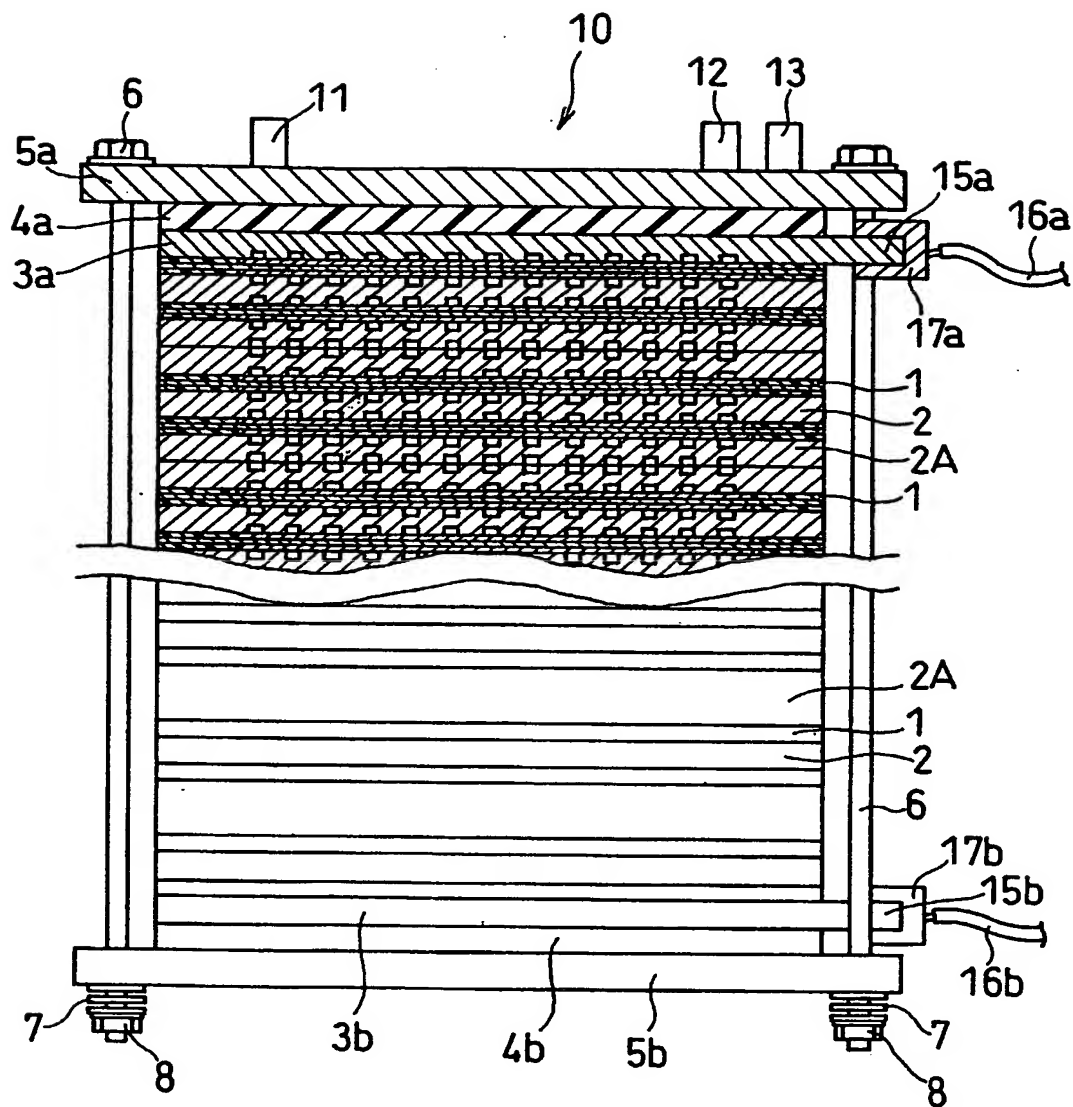


FIG. 2

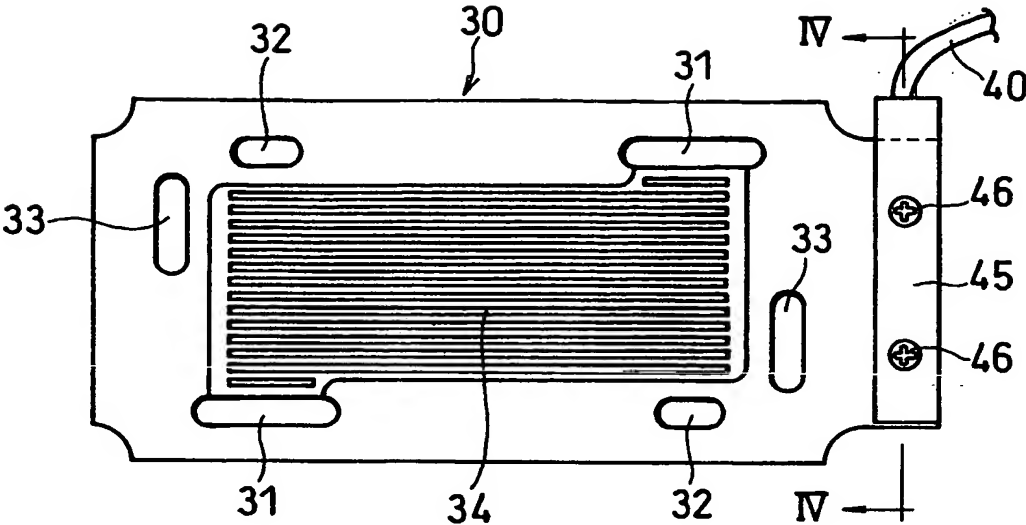


FIG. 3

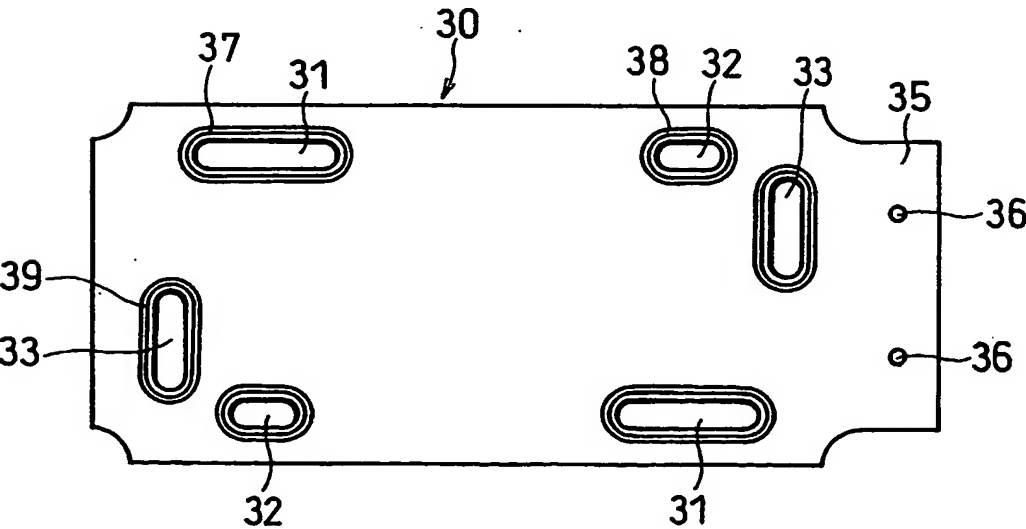


FIG. 4

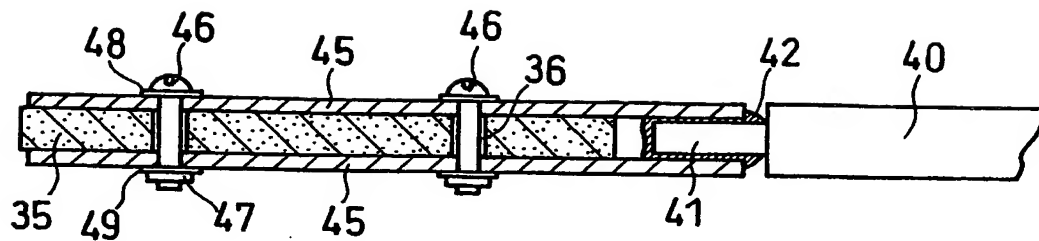


FIG. 5

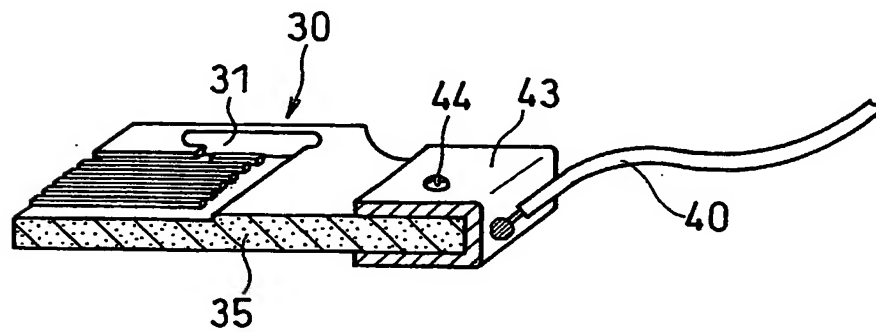


FIG. 6

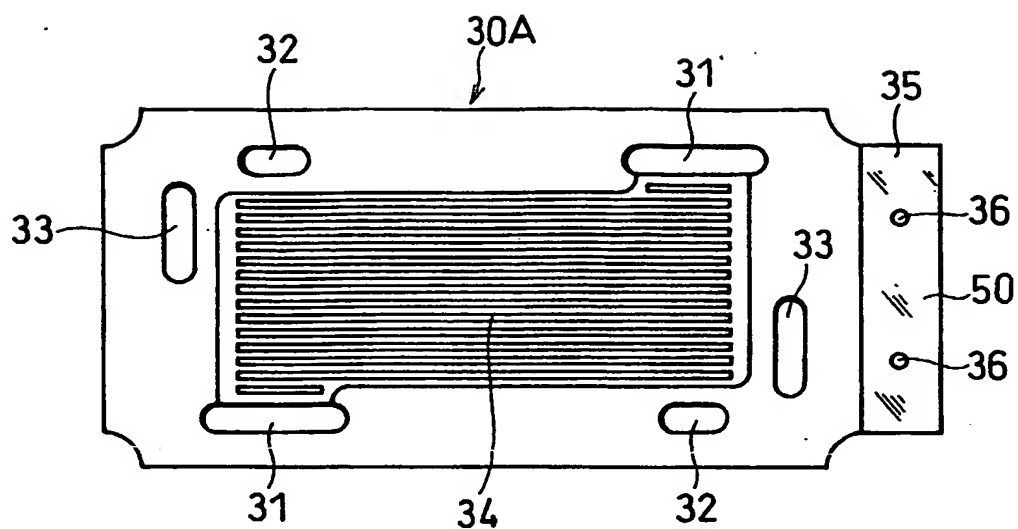


FIG. 7

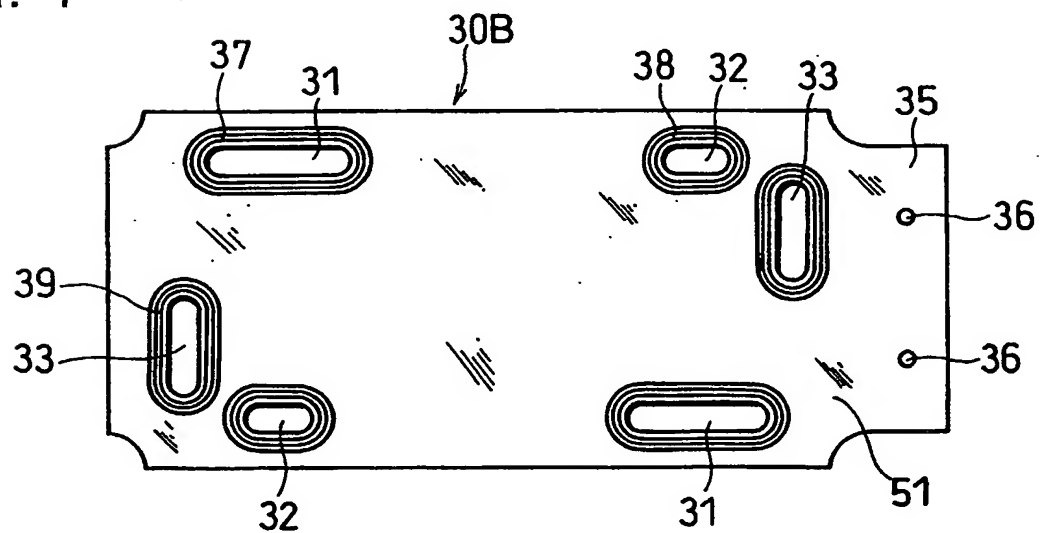


FIG. 8

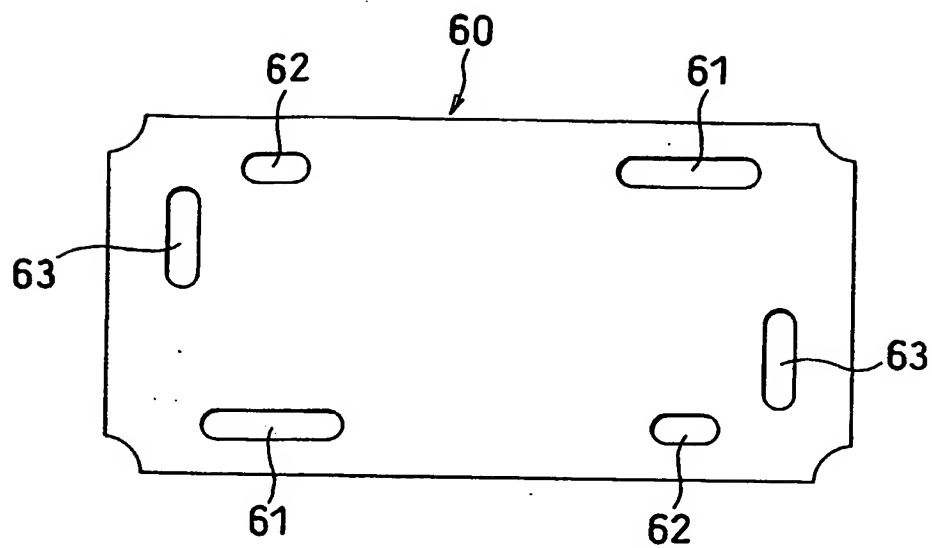


FIG. 9

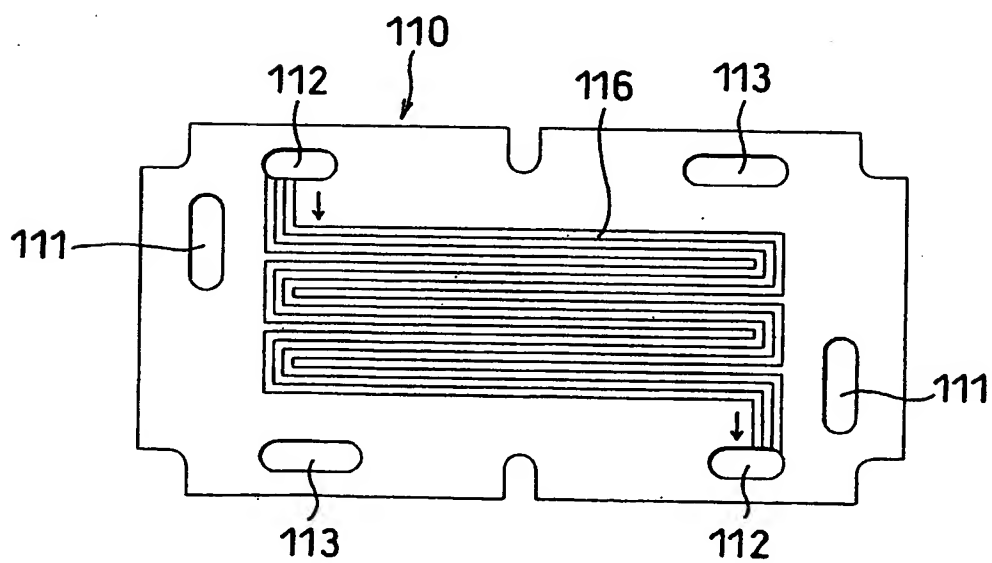


FIG. 10

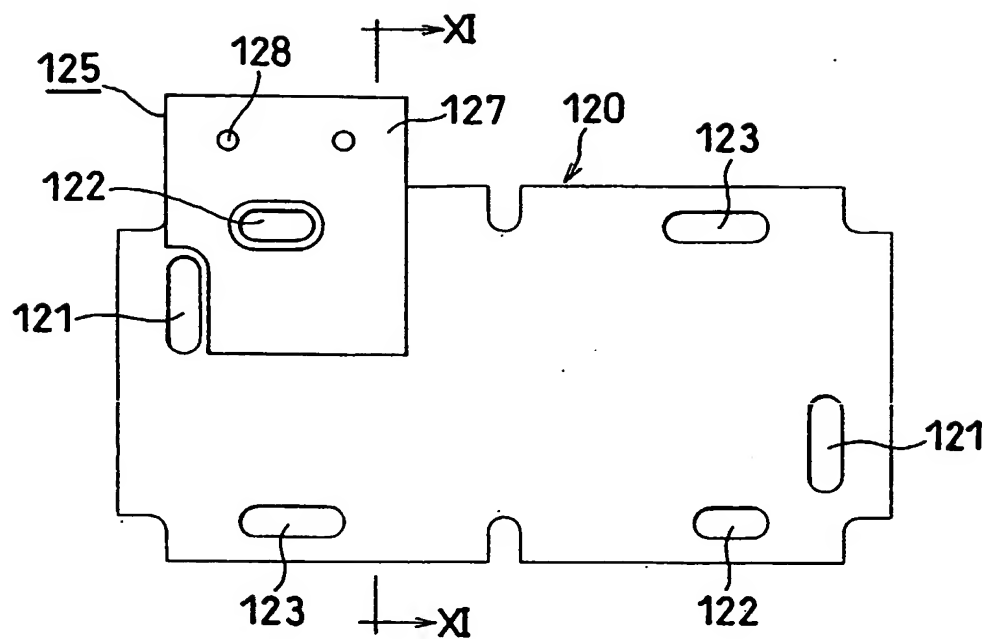


FIG. 11

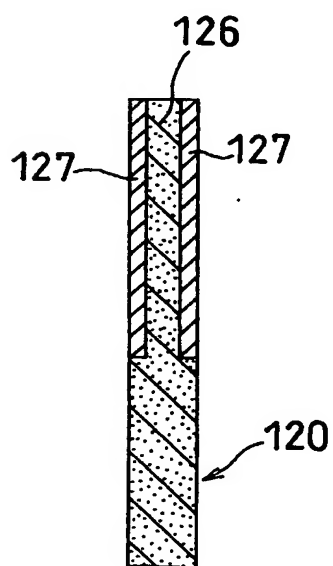


FIG. 12

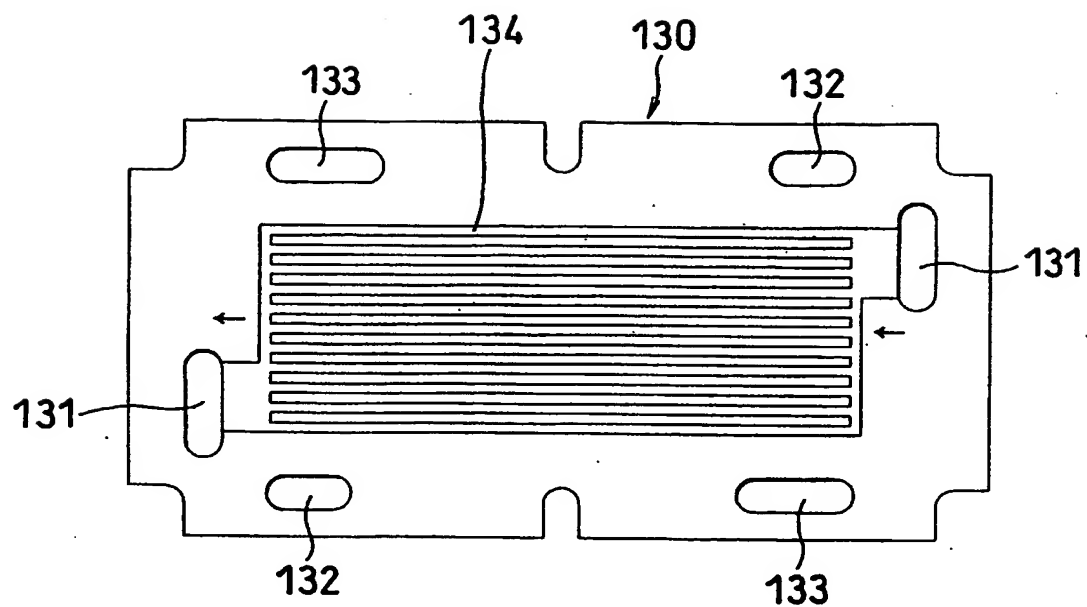


FIG. 13

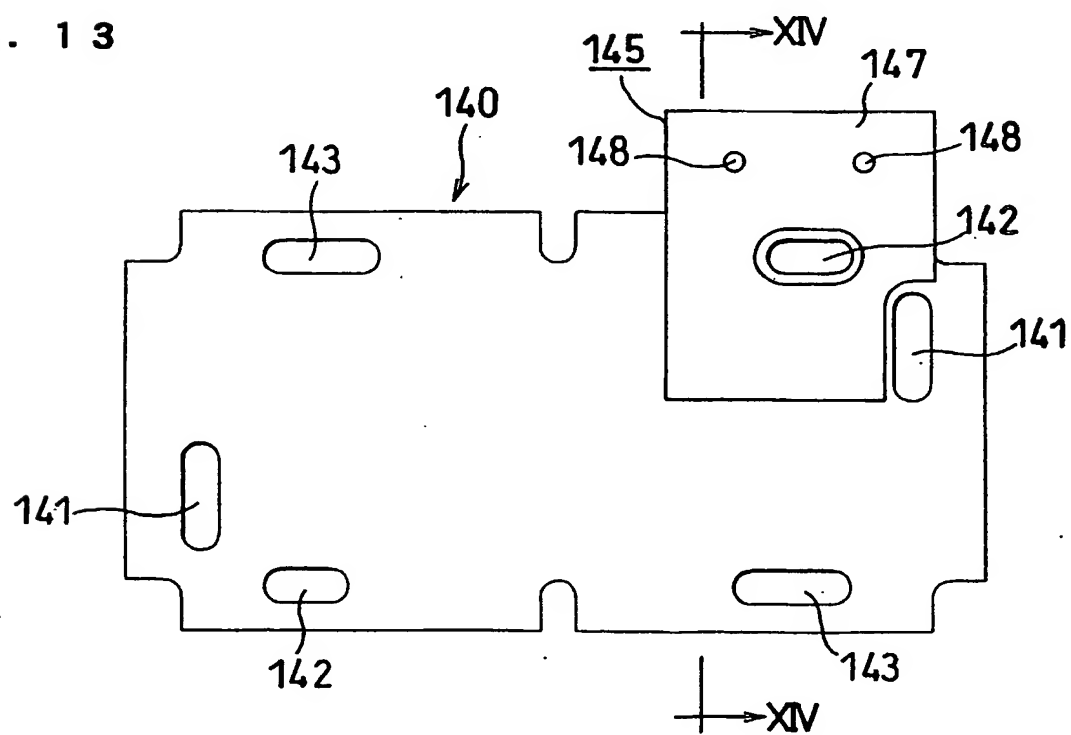


FIG. 14

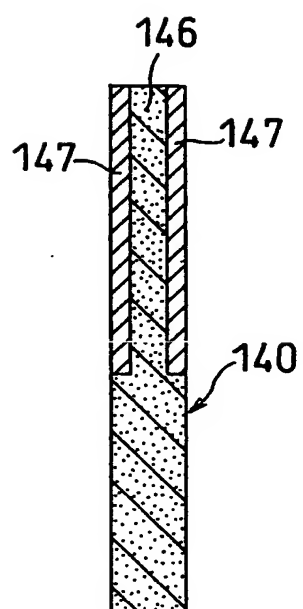


FIG. 15

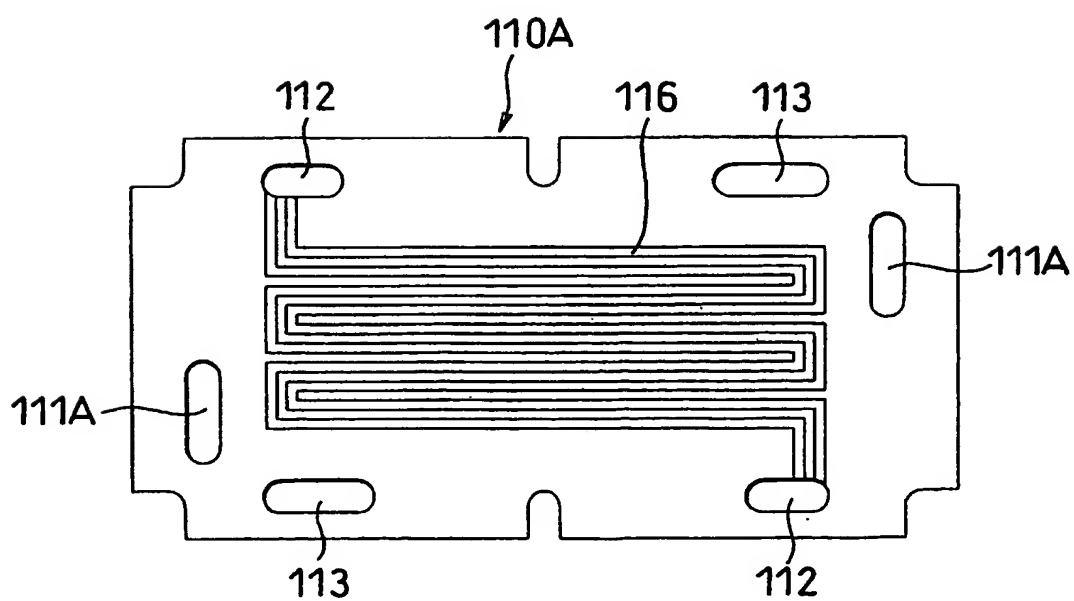


FIG. 16

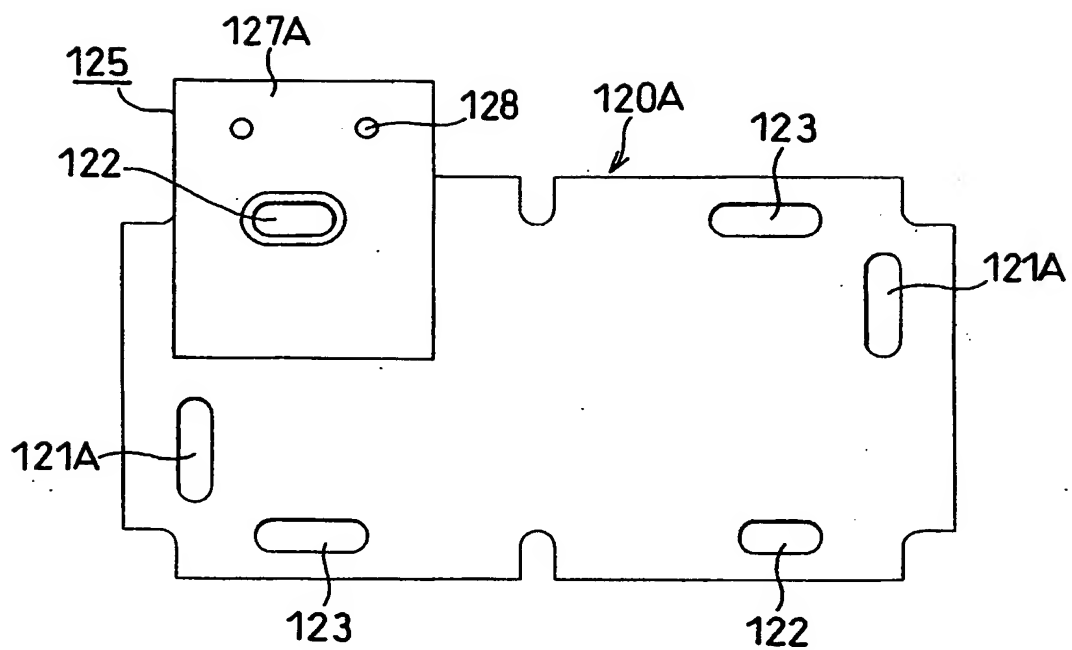


FIG. 17

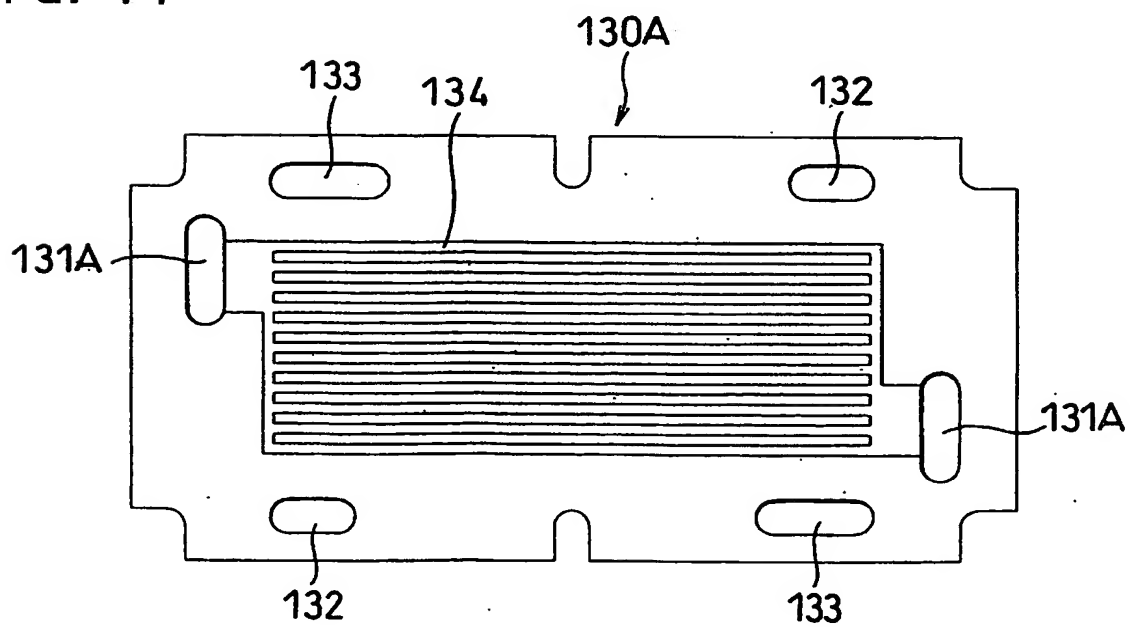


FIG. 18

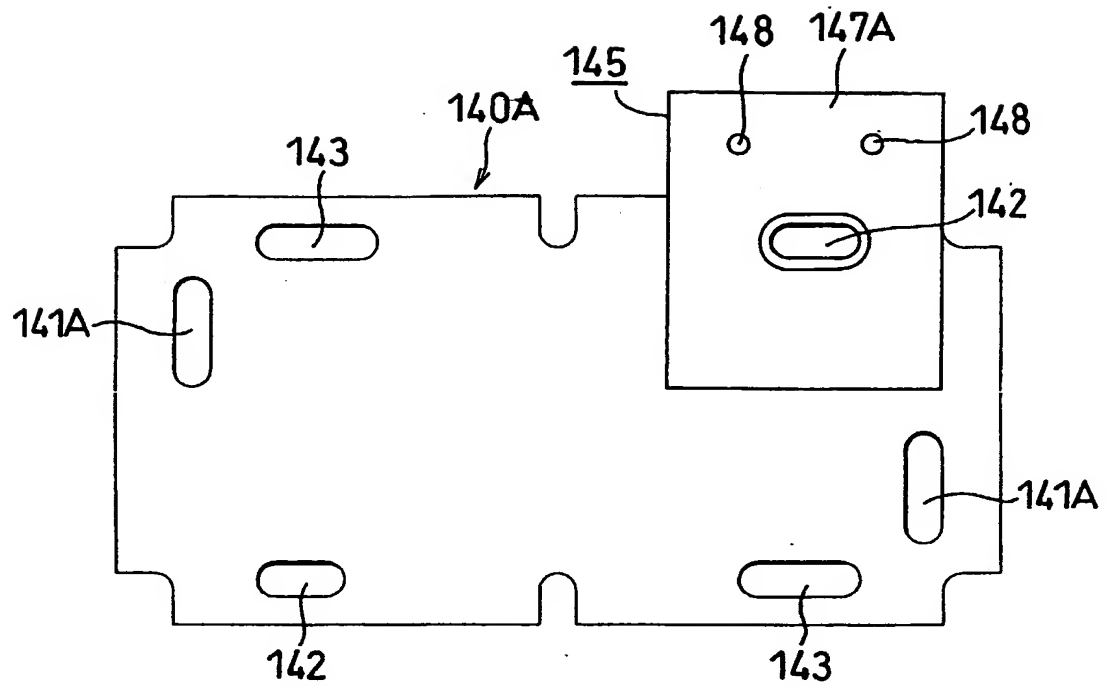


FIG. 19

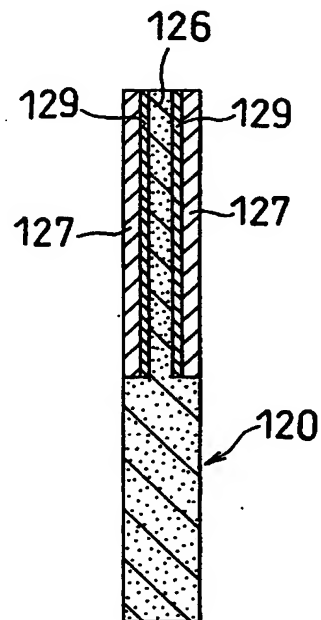


FIG. 20

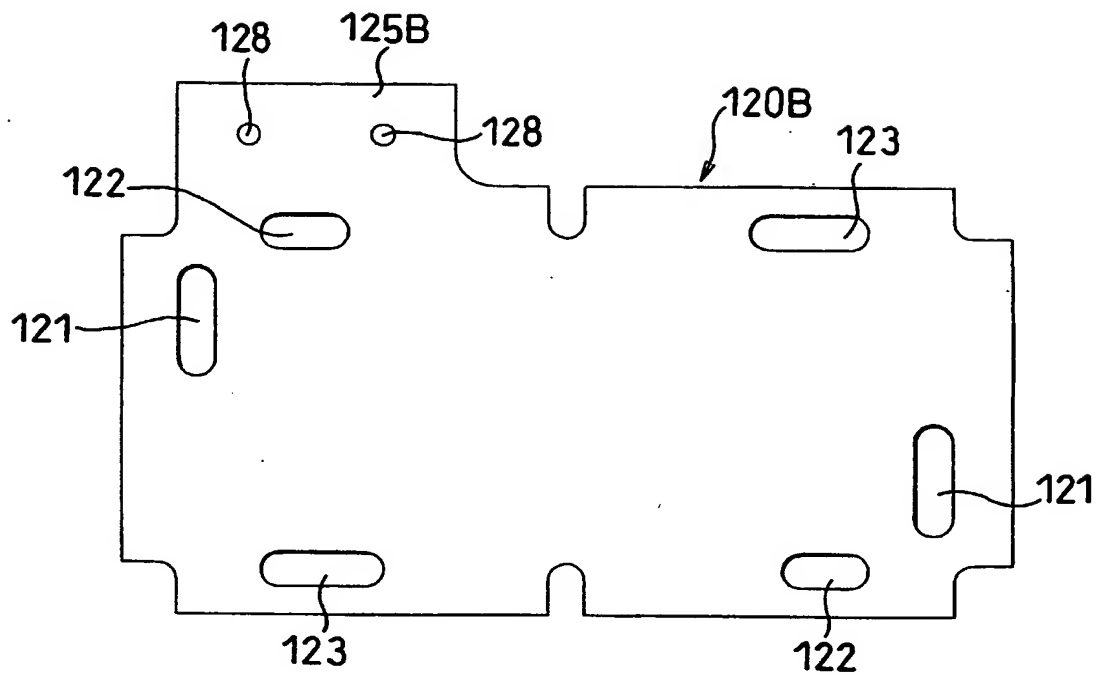
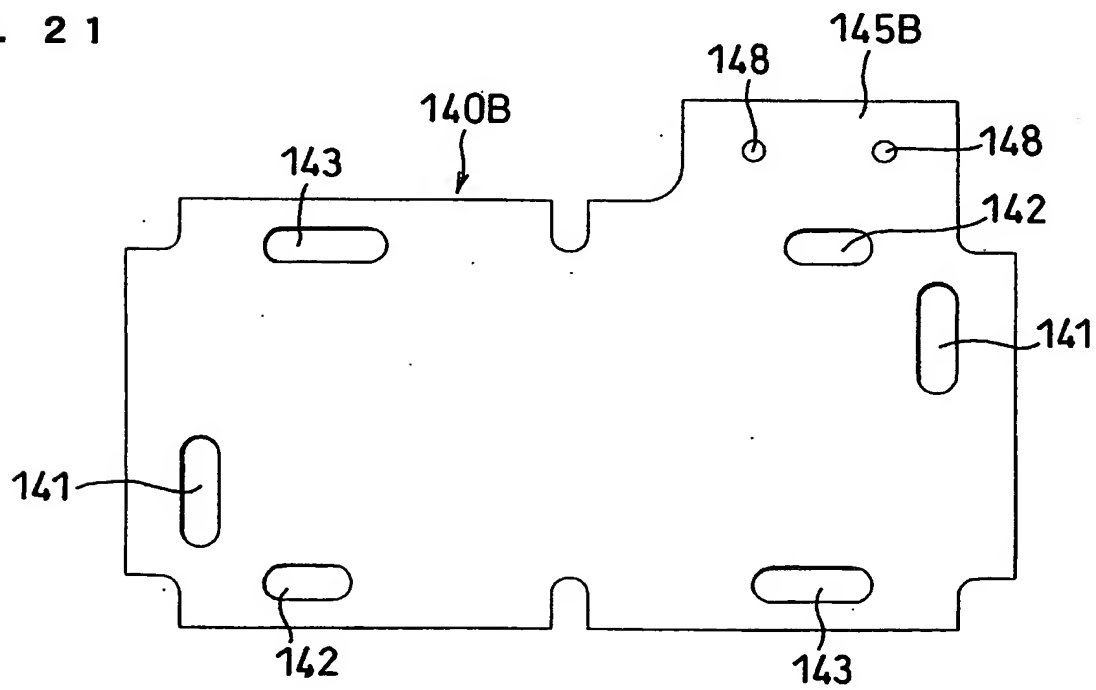


FIG. 21



12/13

FIG. 22

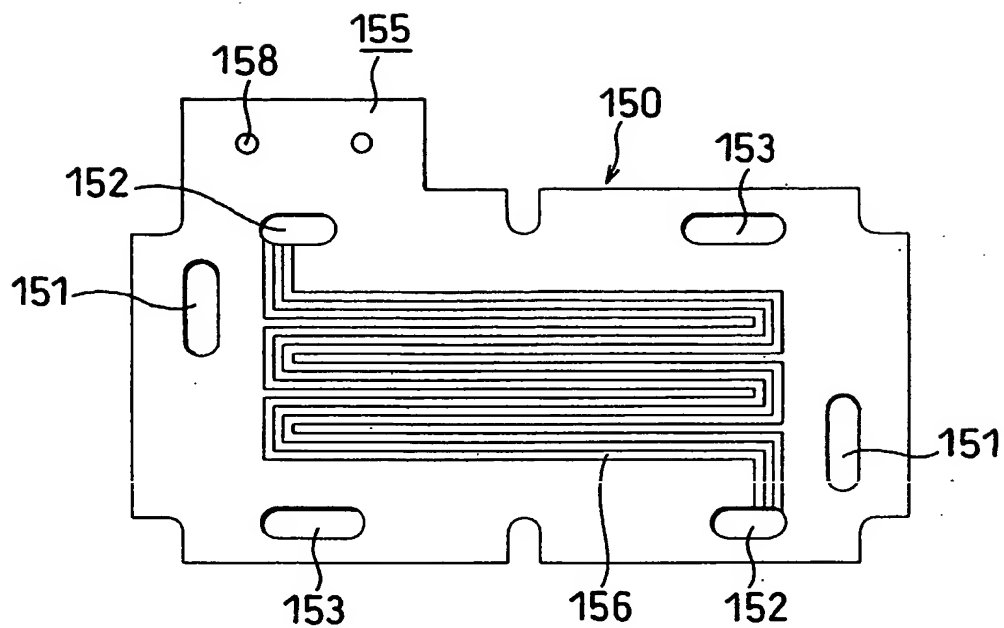


FIG. 23

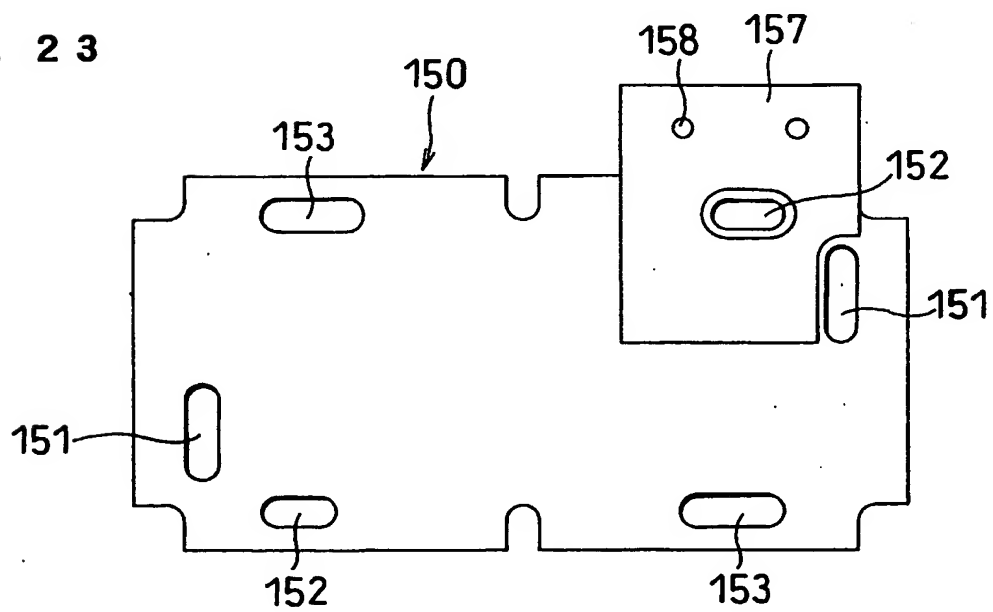


FIG. 24

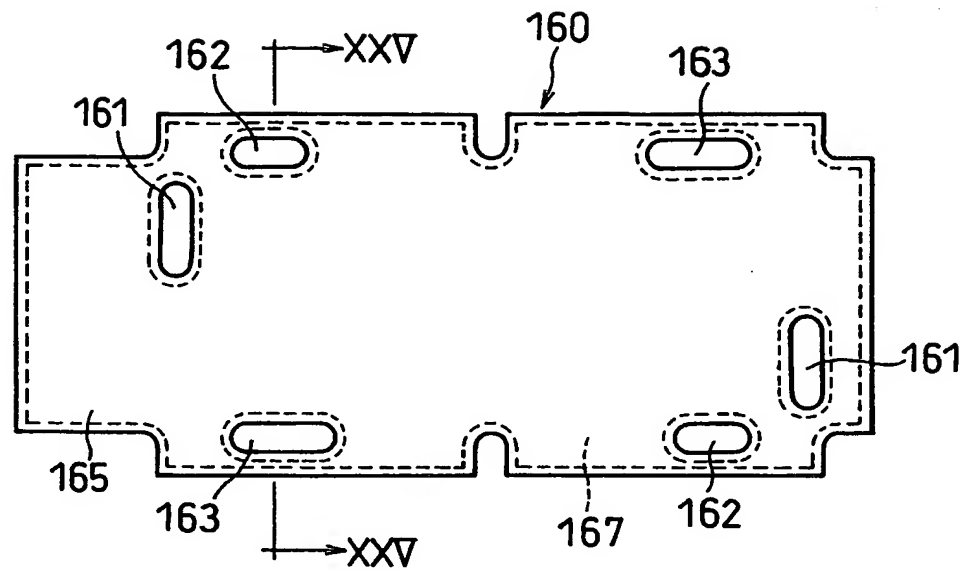


FIG. 25

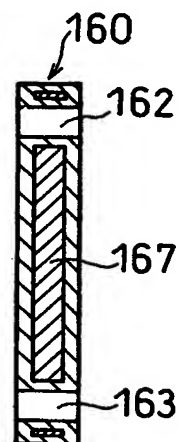
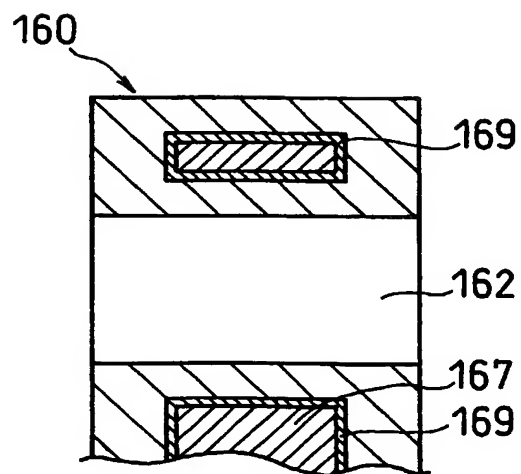


FIG. 26



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/04, H01M8/10, H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/00-H01M8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 58-166677 A (Mitsubishi Electric Corp.), 01 October, 1983 (01.10.83), Claims (Family: none)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10
Y A	JP 8-203553 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 09 August, 1996 (09.08.96), Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10
Y A	JP 2001-176530 A (Toyota Motor Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), Fig. 3 (Family: none)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2003 (03.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/04, H01M8/10, H01M8/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/00~H01M8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 58-166677 A (三菱電機株式会社) 1983.10.01, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10
Y A	JP 8-203553 A (富士電機株式会社) 1996.08.09, 図2 (ファミリー なし)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10
Y A	JP 2001-176530 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.06.29, 図3 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.07.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4X 9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-43872 A (アイシン精機株式会社) 2001. 02. 16, 図 1 2 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 11, 12 3-7, 9, 10
PA	JP 2003-45456 A (株式会社日立製作所) 2003. 02. 14 (ファミリーなし)	1-12
PA	JP 2003-100320 A (トヨタ自動車株式会社) 2003. 04. 04 (ファミリーなし)	1-12